

BEST AVAILABLE COPY

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 13 日 (13.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/011978 A1

(51) 国際特許分類: C08L 101/10, C08K 5/098, 5/17

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06877

(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 5 日 (05.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-226971 2001 年 7 月 27 日 (27.07.2001) JP
特願2001-295770 2001 年 9 月 27 日 (27.09.2001) JP
特願2001-340999 2001 年 11 月 6 日 (06.11.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 敏彦 (OKAMOTO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒655-0002 兵庫県 神戸市垂水区 小東山 6 丁目 11-2 1 Hyogo (JP). 坂口 雅史 (SAKAGUCHI, Masashi) [JP/JP]; 〒675-1113 兵庫県 加古郡稲美町 岡 6 4 2-5 Hyogo (JP). 行本

定生 (YUKIMOTO, Sadao) [JP/JP]; 〒655-0041 兵庫県 神戸市垂水区 神陵台 2 丁目 2-6 9-5 0 1 Hyogo (JP). 若林 克勇 (WAKABAYASHI, Katsuyu) [JP/JP]; 〒651-0093 兵庫県 神戸市中央区二宮町 3 丁目 1-5-5 0 4 Hyogo (JP). 高瀬 純治 (TAKASE, Junji) [JP/JP]; 〒673-0011 兵庫県 明石市西明石町 5 丁目 5-2 0 Hyogo (JP). 安藤 寛 (ANDO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒673-0849 兵庫県 明石市茶園場町 3 丁目 2-7 1 8 Hyogo (JP).

(74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: A curable composition characterized by comprising: an organic polymer having a silicon-bonded hydroxy or hydrolyzable group and at least one silicon-containing group which can be crosslinked by the formation of a siloxane bond; and a specific metal salt of a carboxylic acid. The composition ensures practical curability and recovery properties and has mechanical properties including high strength and high elongation.

(57) 要約:

ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも 1 個有する有機重合体と、特定のカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする硬化性組成物であって、実用的な硬化性、還元性を確保し、かつ高強度、高伸びの機械物性を示す。

WO 03/011978 A1

明細書

硬化性組成物

技術分野

本発明は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、「反応性ケイ素基」という。）を有する有機重合体を含有する硬化性組成物に関する。

背景技術

分子中に少なくとも１個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体は、室温においても湿分等により反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有することが知られている。

これらの反応性ケイ素基を有する重合体中で、ポリオキシアルキレン系重合体やポリイソブチレン系重合体は、特開昭５２－７３９９８号公報、特開平５－１２５２７２号公報、特開平３－７２５２７号公報、特開昭６３－６００３号公報、特開昭６３－６０４１号公報、特開平１－３８４０７号公報、特開平８－２３１７５８号公報、などに開示されており、特に、ポリオキシアルキレン系重合体やポリイソブチレン系重合体は、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。

中でも有機重合体が飽和炭化水素系重合体である場合、得られる硬化物は耐熱性、耐水性、耐候性などに優れるため、建築用シーリング材や複層ガラス用シーリング材等に用いると有効である。さらにイソブチレンに起因する繰り返し単位を総量で５０重量％以上有するイソブチレン系重合体は、低透湿性、低気体透過性に優れることから特に防湿を目的とするシール材として好適である。

このようなシーリング材は、一般的に各種部材間の接合部や隙間に充填し、

水密・気密を付与する目的で使用されていることから、長期にわたる使用部位への追従性が極めて重要となり、十分な伸びや強度を発現することが求められる。

一方、このような反応性ケイ素基を有する有機重合体の架橋硬化にはシラノール縮合触媒が用いられ、更に縮合反応を加速することを目的に助触媒としてラウリルアミン等のアミン化合物を併用することが多い。このようなシラノール縮合触媒として、オクチル酸（2-エチルヘキサン酸）スズなどの2価スズや、ジブチルスズビスアセチルアセトナートなどの4価スズに代表されるスズ系触媒が広く使用されており、特にシーリング材を打設する部位のムーブメントが大きい場合などには、還元性を有する硬化物が得られることから2価スズが多く使用されている。

しかし、（A）成分の硬化触媒として、例えば2価スズであるオクチル酸スズを、助触媒のアミン化合物と併用して用いた場合、得られる硬化物の強度および伸びが不十分である場合があり、更なる物性の改善が望まれている。

また、後者の4価スズ系触媒は、現在使用されているのはほとんどがジブチルスズ型であるが、得られる硬化物が緩和性、すなわち外部からの長期的な応力変化に対し追従する性質を有することや速硬化性を有するとともに、1液型硬化性組成物の硬化触媒として適用可能なことから、幅広く使用されている。しかし、この中にトリブチルスズが少量含有される場合の毒性が問題視されているため、非スズ系のシラノール縮合触媒の開発が望まれている。

特公昭35-2795号公報、特公昭32-3742号公報、特公昭35-9639号公報、および、特公昭37-3271号公報等において、オルガノポリシロキサン組成物の硬化触媒として、スズのカルボン酸塩とともに各種の非スズのカルボン酸金属塩が開示されている。一方、反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する組成物の硬化触媒に非スズのカルボン酸金属塩が使用された例としては、カルボン酸ピスマス（特開平5-39428号公報、特開平9-12860号公報）やカルボン酸セリウム（特開2000

— 3 1 3 8 1 4 号公報) があるが、これまで各種カルボン酸金属塩を幅広く検討された例はなかった。

発明の開示

本発明は、実用的な硬化性、得られる硬化物が良好な還元性を有するとともに、優れた強度、伸びを発現することから、特に高耐久性が求められる建築用シーリング材や複層ガラス用シーリング材、電気・電子部品に使用される防湿シール材、接着剤などとして有用な硬化性組成物を提供することを目的とする。

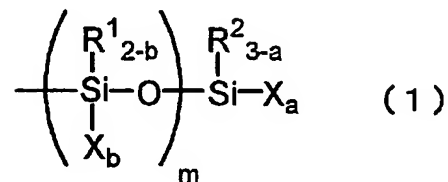
本発明者等は、このような問題を解決するために検討した結果、(A) 成分の硬化触媒としてカルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムから選ばれる 1 種以上のカルボン酸金属塩を使用することによって、適度な硬化性、還元性を確保しつつ、硬化触媒としてオクチル酸スズを使用した場合に比べ高強度、高伸びの物性を発現することを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、(A) ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも 1 個有する有機重合体、(B) カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムから選ばれる 1 種以上のカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

更には (C) 成分としてアミン化合物を必須成分としてなる前記の硬化性組成物に関する。

好ましい実施態様としては、(A) 成分の有機重合体が、数平均分子量が

500～50,000の範囲内にあり、主鎖の末端および／または側鎖に、一般式(1)：



(式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または(R')₃SiO-(R')₃は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかであり、bは0、1、2のいずれかであり、aとbとが同時に0になることはない。また、mは0または1～19の整数である)で表される加水分解性シリル基を、1分子あたり、1個以上有することを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

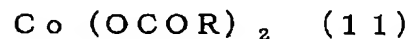
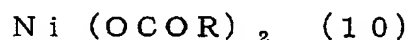
更に好ましい実施態様としては、Xがアルコキシ基であることを特徴とする前記の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(A)成分の有機重合体が、ポリオキシアルキレン系重合体および／または飽和炭化水素系重合体である前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、前記飽和炭化水素系重合体が、イソブチレンに起因する繰返し単位を総量で50重量%以上有することを特徴とする重合体である前記の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(B)成分のカルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムが、それぞれ一般式(2)～

(12) で表わされるカルボン酸金属塩を主成分とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。



(式中Rは置換あるいは非置換の炭化水素基であり、炭素炭素二重結合を含んでいてもよい。)

更に好ましい実施態様としては、(B)成分のカルボン酸金属塩が、融点が65℃以下であるカルボン酸の酸基を有するカルボン酸金属塩である前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(B)成分のカルボン酸金属塩が、カルボニル基の炭素を含む炭素数が2～17であるカルボン酸の酸基を有するカルボン酸金属塩である前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(B)成分のカルボン酸金属塩がオクチル酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、オレイン酸、またはナフテン酸から選ばれるカルボン酸基含有化合物の金属塩である前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(A)成分100重量部に対して、(B)成分中に含有される金属元素換算で0.005～5重量部となる量の(B)

)成分を含有することを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

更に好ましい実施態様としては、(A)成分100重量部に対して、(B)成分中に含有される金属元素換算で0.005～5重量部となる量の(B)成分、(C)成分0.01～20重量部を含有することを特徴とする前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明に用いる反応性ケイ素基を有する有機重合体の主鎖骨格は特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができる。

具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、若しくはポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび／またはスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、若しくはこれらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、またはラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチルアクリレート、ブチルアクリレート等の単量体をラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレン等とのアクリル酸エステル系共重合体等のビニル系重合体；前記有機重合体に対しビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； ϵ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン6・10、 ϵ -アミ

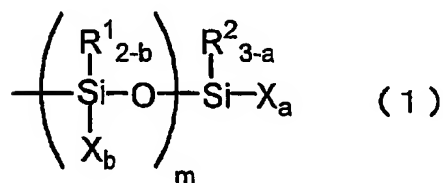
ノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、ε-アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；たとえばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体；ジアルキルフタレート系重合体等が例示される。

上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、入手や製造が容易であることから、ポリオキシアルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体、ビニル系共重合体、ポリカーボネート系重合体等が好ましい。更には、飽和炭化水素系重合体や、ポリオキシアルキレン系重合体、ビニル系共重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることから、特に好ましい。

本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体としては、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどの飽和炭化水素系重合体から誘導される反応性ケイ素基含有飽和炭化水素系重合体があげられる。

反応性ケイ素基を有する有機重合体中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、(B)成分であるカルボン酸金属塩によって加速される反応であるシロキサン結合の形成により架橋しうる基である。

反応性ケイ素基としては、一般式(1)：



(式中、R¹およびR²は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または(R')₃SiO-(R'は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非

置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかであり、bは0、1、2のいずれかであり、aとbとが同時に0になることはない。また、mは0または1～19の整数である)で表される基があげられる。

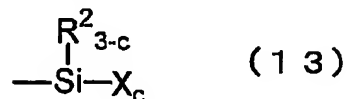
加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、たとえば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。

これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。

反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。

とくに、一般式(13)：



(式中、 R^2 、Xは前記と同じ。cは1～3の整数。)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。

上記一般式(13)においてcが3の場合の具体例としては、Xがメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのトリアルコキシ

シリル基が挙げられる。また上記一般式(13)においてcが3でない場合のR²の具体例としては、例えばメチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基や、R'がメチル基、フェニル基等である(R')₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。これらの中では加水分解反応の活性が高い点からメチル基が特に好ましい。

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。特に、トリメトキシシリル基は活性が高く、(B)成分であるカルボン酸金属塩の量を低減できるために好ましい。

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

(イ) 分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

(ロ) (イ) 法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

(ハ) 分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

以上の方法の中で、製造コストが低くなる等の点から、(イ)の方法、または(ハ)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法が好ましい。

(イ)の方法において用いるヒドロシラン化合物の具体例としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらの内では、入手性や、加水分解反応性が高い等の点から、特にハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

(ロ)の合成法としては、例えば、メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を、ラジカル開始剤および／またはラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、有機重合体の不飽和結合部位に導入する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、例えば、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

(ハ)の合成法のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては、例えば、特開平3-47825号公報に示される方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、例えば、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジ

エトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

トリメトキシシラン等の一つのケイ素原子に3個の加水分解性基が結合しているシラン化合物は不均化反応が進行する場合がある。不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり危険な化合物が生じる。しかし、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランやγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシランでは、このような不均化反応は進行しない。このため、ケイ素含有基としてトリメトキシシリル基など3個の加水分解性基が一つのケイ素原子に結合している基を用いる場合には、(ロ)または(ハ)の合成法を用いることが好ましい。

(A) 成分である有機重合体の数平均分子量は、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) におけるポリスチレン換算において500~50,000程度であるのが好ましく、とくに1,000~30,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすさなどの点から好ましい。数平均分子量が500未満の場合は十分なゴム弾性が得られず、また50,000を越えると常温では流動性に乏しく取り扱いが困難であるため好ましくない。

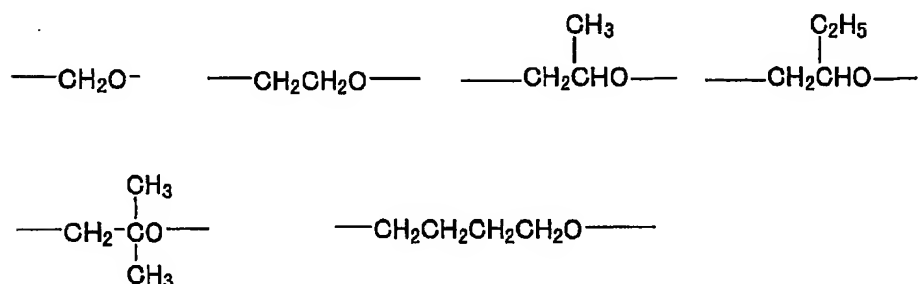
(A) 成分である有機重合体1分子中の反応性ケイ素基は1個以上であり、
1. 1~5個あることが好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり良好なゴム弾性が得られなくなる場合があり、また5個を越えると硬く脆くなり、ゴム弾性に乏しくなるため好ましくない。

反応性ケイ素基は、有機重合体の主鎖末端あるいは側鎖にあってもよいし、また両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が主鎖末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

前記ポリオキシアレン系重合体は、本質的に一般式(14)：



(式中、 R^3 は2価の有機基であり、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である。)で示される繰り返し単位を有する重合体であり、一般式(14)における R^3 は、炭素数1～14の、更には2～4の、直鎖状若しくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式(14)で示される繰り返し単位的具体例としては、



等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラント等を使用される場合には、ポリオキシプロピレン系重合体を主成分とする重合体から成るものが非晶質であることや比較的低粘度である点から好ましい。

ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、例えば、 KOH のようなアルカリ触媒による重合法、特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号等々に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平10-273512号に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平11-060722号に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法等、

があげられるが、特に限定されるものではない。

上記ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

上記ウレタン結合成分としては特に限定されず、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；イソフロレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物と、上記一般式(14)の繰り返し単位を有するポリオールとの反応から得られるもの等を挙げることができる。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の製造方法は、特公昭45-36319号、特公昭46-12154号、特開昭50-156599号、特開昭54-6096号、特開昭55-13767号、特開昭55-13468号、特開昭57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3632557号、米国特許4345053号、米国特許4366307号、米国特許4960844号等の各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、特開昭61-215622号、特開昭61-215623号、特開昭61-218632号、特開平3-72527号、特開平3-47825号、特開平8-231707号の各公報に開示されており、数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n （重量平均分子量と数平均分子量との比）が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体を好適に使用できるが、特にこれらに限定されるものではない。

上記の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主成分として重合させるか、

(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物と共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。

イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下、とくに好ましくは10重量%以下の範囲で含有してもよい。イソブチレン系重合体において、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位の含有量が50重量%を越える場合は、イソブチレン骨格に起因する高耐候性、高耐熱性、低透湿性などの特徴ある物性が十分に発現されないため好ましくない。

このような単量体成分としては、例えば、炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジ

アリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

上記のうち、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位として、ビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると、ケイ素含有量が増加しシランカップリング剤として作用し得る基が多くなり、得られる組成物の接着性が向上する。

水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

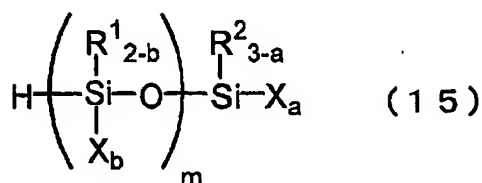
また、本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲で、ブタジエン、イソプレンなどのポリエン化合物のごとき重合後二重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下、とくに好ましくは1重量%以下の範囲で含有させてもよい。

また、これら反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は単独あるいは2種以上併用することができる。

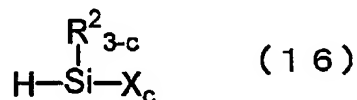
つぎに反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について説明する。

反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イニフアー法と呼ばれる重合法（イニフアーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法としては、例えば重合反応により得られる三級炭素-塩素結合を有する重合体の末端の脱ハロゲン化水素反応や、三級炭素-塩素結合を有する重合体の末端とアリルトリメチルシランとの反応等に

より末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、一般式 (15) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 X 、 m 、 a および b は前記と同じ。) で表されるヒドロシラン化合物 (この化合物は一般式 (1) で表される基に水素原子が結合した化合物である。)、好ましくは、一般式 (16) :



(式中、 R^2 、 X および c は前記と同じ。) で表されるヒドロシラン化合物を白金触媒を用いて付加させる反応 (ヒドロシリル化反応) により得ることができる。

ヒドロシラン化合物としては、例えば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類; トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類; メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類; ビス (ジメチルケトキシメート) メチルシラン、ビス (シクロヘキシルケトキシメート) メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちでは、特に入手の容易さなどの点でハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

このような製造法は、例えば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特許第2539445号の各公報などに記載されている。

また、分子鎖側鎖に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イ

ソブチレンを含有するモノマー中に、反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。

更に、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を製造する重合反応の際に、主成分であるイソブチレンモノマー以外に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類などを共重合せしめた後、末端に反応性ケイ素基を導入することにより、末端および分子鎖側鎖に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体が製造される。

反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

また本発明において、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体として、反応性ケイ素基を有する水添ポリブタジエン重合体を挙げるができる。反応性ケイ素基を有する水添ポリブタジエン重合体は、オレフィン基を有する水添ポリブタジエン重合体のヒドロシリル化反応により得ることができる。末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体は、例えば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を -ONa や -OK などのオキシメタル基にした後、一般式(17)：



〔式中、Yは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、 R^4 は $-\text{R}^5-$ 、 $-\text{R}^5-\text{OCO}-$ または $-\text{R}^5-\text{CO}-$ (R^5 は炭素数1~20の2価の炭化水素基で、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が好ましい)で示される2価の有機基で、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{R}^5$ 〕

—C₆H₄—CH₂— (R'' は炭素数1～10の炭化水素基) より選ばれる2価の基がとくに好ましい] で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより得ることができる。

末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na、Kのごときアルカリ金属；NaHのごとき金属水素化物；NaOCH₃のごとき金属アルコキシド；NaOH、KOHなどのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。

前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(17)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式(17)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

前記一般式(17)で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、たとえばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちではアリルクロライドが安価であり、しかも容易に反応するので好ましい。

前記末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性ケイ素基の導入は、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソプチレン系重合体の場合と同様にヒドロシラン化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることによ

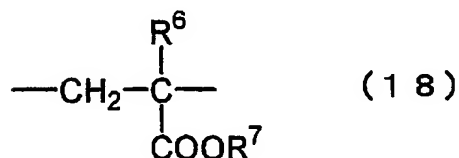
り製造され得る。

前記のように反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体が、芳香環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体やオキシアルキレン系重合体のような従来のゴム系重合体よりなるシーリング剤などくらべて、著しく耐候性がよくなる。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので耐水性がよく、湿気透過性の低い硬化物が得られる。

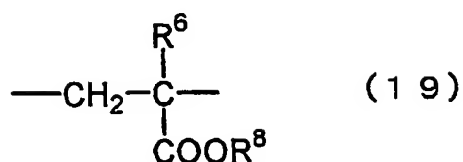
これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。具体的には、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体、からなる群から選択される2種以上をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等の開示されているが、特にこれらに限定されるものではない。

好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式(18)：



(式中、 R^6 は水素原子またはメチル基、 R^7 は炭素数1～8のアルキル基を示す)で表される炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(19)：



(式中、 R^6 は前記に同じ、 R^8 は炭素数10以上のアルキル基を示す)で表される炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体をブレンドして製造する方法である。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/またはメタクリル酸を表す。

前記一般式(18)の R^7 としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1~8、好ましくは1~4、さらに好ましくは1~2のアルキル基があげられる。なお、 R^7 のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

前記一般式(19)の R^8 としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、べヘニル基等の炭素数10以上、通常は10~30、好ましくは10~20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 R^8 のアルキル基は R^7 の場合と同様、単独でもよく、2種以上混合したものであってもよい。

該ビニル系共重合体の分子鎖は実質的に式(18)および式(19)の単量体単位からなるが、ここでいう「実質的に」とは該共重合体中に存在する式(18)および式(19)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。式(18)および式(19)の単量体単位の合計は、好ましくは70重量%以上である。

また式(18)の単量体単位と式(19)の単量体単位の存在比は、ポリオキシアルキレン系重合体との相溶性の点から、重量比で95:5~40:60が好ましく、90:10~60:40がさらに好ましい。

該共重合体に含有されていてもよい式(18)および式(19)以外の単量体単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボン酸基、

アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位があげられる。

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系系重合体と反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体は、特開平1-168764号、特開2000-186176号公報等の開示されているが、特にこれらに限定されるものではない。

更に、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で（メタ）アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

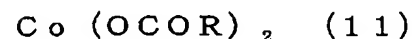
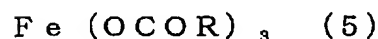
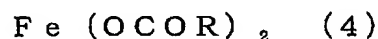
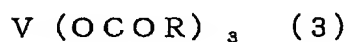
本発明の硬化性組成物において（B）成分として使用するカルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムから選ばれる1種以上のカルボン酸金属塩は、本発明の（A）成分である有機重合体に含有されるケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基からシロキサン結合を形成させ得る、いわゆるシラノール縮合触媒として機能するものである。

前記カルボン酸金属塩の中で、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ジルコニウムは、触媒の活

性が高い点からより好ましく、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸ジルコニウムは更に好ましく、中でもカルボン酸鉄、カルボン酸チタニウムは最も好ましい。

また、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムは、得られる硬化性組成物の着色が少ない点、及び、得られる硬化物の耐熱性と耐候性が高い点からより好ましく、カルボン酸カルシウム、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸ジルコニウムは更に好ましい。

この(B)成分は、それぞれ一般式(2)～(12)で表わされるカルボン酸金属塩を主成分としたものである。



(式中Rは置換あるいは非置換の炭化水素基であり、炭素炭素二重結合を含んでいてもよい。)

ここでカルボン酸としては、カルボニル炭素を含めた炭素数が2～40の炭化水素系のカルボン酸基含有化合物が好適に使用され、入手性の点から炭

素数 2 ～ 20 の炭化水素系のカルボン酸基含有化合物が特に好適に使用され得る。

具体的に例示すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類；ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン酸、2-ヘキサデセン酸、6-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸などのモノエン不飽和脂肪酸類；リノール酸、10, 12-オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、8, 11, 14-エイコサトリエン酸、7, 10, 13-ドコサトリエン酸、4, 8, 11, 14-ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、8, 12, 16, 19-ドコサテトラエン酸、4, 8, 12, 15, 18-エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類；イソ酸、アンテイソ酸、ツベルクロスステアリン酸、ピバル酸、ネオデカン酸などの枝分れ脂肪酸類；タリリン酸、ステアロール酸、クレペニン酸、キシメニン酸、7-ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類；ナフテン酸、マルバリン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルビン酸、ショールムーグリニン酸、ゴルリン酸などの脂環式カルボン酸類；サビニン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラビノール酸、ユニペリン酸、アンブレットール酸、アリューリット酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロ

キシオクタデカン酸、9, 10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの含酸素脂肪酸類；コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのジカルボン酸類等が挙げられる。

前記カルボン酸の融点が高い（結晶性が高い）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩もまた同様に融点が高くなり、取り扱い難い（作業性の悪い）ものとなる。従って、前記カルボン酸の融点は、65℃以下であることが好ましく、-50～50℃であることがより好ましく、-40～35℃であることが特に好ましい。

また、前記カルボン酸の炭素数が大きい（分子量が大きい）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩は、固状または粘度の高い液状となり、取り扱い難い（作業性の悪い）ものとなる。逆に、前記カルボン酸の炭素数が小さい（分子量が小さい）場合には、その酸基を有するカルボン酸金属塩は、加熱によって揮発しやすい成分を多く含み、カルボン酸金属塩の触媒能が低下する場合がある。特に、組成物を薄く引き延ばした（薄層）条件では加熱による揮発が大きく、カルボン酸金属塩の触媒能が大きく低下する場合がある。従って、前記カルボン酸は、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、2～17であることが好ましく、3～13であることがより好ましく、5～10であることが特に好ましい。

特に入手が容易で安価であり、（A）成分との相溶性が良好である点から、前記カルボン酸は、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、ネオデカン酸、オレイン酸、またはナフテン酸などが好ましい。前記ナフテン酸は、組成式（20）で表される。



また、前記カルボン酸は、カルボニル基に隣接する炭素原子が第三級炭素であるカルボン酸（2-エチルヘキサン酸など）や第四級炭素であるカルボン酸（ネオデカン酸、ピバル酸など）が、硬化速度が速いことからより好ま

しく、カルボニル基に隣接する炭素原子が第四級炭素であるカルボン酸が特に好ましい。

入手性と相溶性の観点から、好ましいカルボン酸金属塩の具体例としては、2-エチルヘキサン酸鉄（2価）、2-エチルヘキサン酸鉄（3価）、2-エチルヘキサン酸チタニウム（4価）、2-エチルヘキサン酸バナジウム（3価）、2-エチルヘキサン酸カルシウム（2価）、2-エチルヘキサン酸カリウム（1価）、2-エチルヘキサン酸バリウム（2価）、2-エチルヘキサン酸マンガン（2価）、2-エチルヘキサン酸ニッケル（2価）、2-エチルヘキサン酸コバルト（2価）、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム（4価）、ネオデカン酸鉄（2価）、ネオデカン酸鉄（3価）、ネオデカン酸チタニウム（4価）、ネオデカン酸バナジウム（3価）、ネオデカン酸カルシウム（2価）、ネオデカン酸カリウム（1価）、ネオデカン酸バリウム（2価）、ネオデカン酸ジルコニウム（4価）、オレイン酸鉄（2価）、オレイン酸鉄（3価）、オレイン酸チタニウム（4価）、オレイン酸バナジウム（3価）、オレイン酸カルシウム（2価）、オレイン酸カリウム（1価）、オレイン酸バリウム（2価）、オレイン酸マンガン（2価）、オレイン酸ニッケル（2価）、オレイン酸コバルト（2価）、オレイン酸ジルコニウム（4価）、ナフテン酸鉄（2価）、ナフテン酸鉄（3価）、ナフテン酸チタニウム（4価）、ナフテン酸バナジウム（3価）、ナフテン酸カルシウム（2価）、ナフテン酸カリウム（1価）、ナフテン酸バリウム（2価）、ナフテン酸マンガン（2価）、ナフテン酸ニッケル（2価）、ナフテン酸コバルト（2価）、ナフテン酸ジルコニウム（4価）、等が挙げられる。

触媒活性の観点から、2-エチルヘキサン酸鉄（2価）、2-エチルヘキサン酸鉄（3価）、2-エチルヘキサン酸チタニウム（4価）、ネオデカン酸鉄（2価）、ネオデカン酸鉄（3価）、ネオデカン酸チタニウム（4価）、オレイン酸鉄（2価）、オレイン酸鉄（3価）、オレイン酸チタニウム（4価）、ナフテン酸鉄（2価）、ナフテン酸鉄（3価）、ナフテン酸チタニウ

ム（４価）がより好ましく、２－エチルヘキサン酸鉄（３価）、ネオデカン酸鉄（３価）、オレイン酸鉄（３価）、ナフテン酸鉄（３価）が特に好ましい。

また、着色の観点から、２－エチルヘキサン酸チタニウム（４価）、２－エチルヘキサン酸カルシウム（２価）、２－エチルヘキサン酸カリウム（１価）、２－エチルヘキサン酸バリウム（２価）、２－エチルヘキサン酸ジルコニウム（４価）、ネオデカン酸チタニウム（４価）、ネオデカン酸カルシウム（２価）、ネオデカン酸カリウム（１価）、ネオデカン酸バリウム（２価）、ネオデカン酸ジルコニウム（４価）、オレイン酸チタニウム（４価）、オレイン酸カルシウム（２価）、オレイン酸カリウム（１価）、オレイン酸バリウム（２価）、オレイン酸ジルコニウム（４価）、ナフテン酸チタニウム（４価）、ナフテン酸カルシウム（２価）、ナフテン酸カリウム（１価）、ナフテン酸バリウム（２価）、ナフテン酸ジルコニウム（４価）がより好ましい。

このようなカルボン酸金属塩は、カルボン酸基含有化合物またはそのエステルと水酸化ナトリウムとを反応させてナトリウム石鹸の水溶液を作り、これとは別に調製した金属塩の水溶液を加えて、金属石鹸を沈殿させる沈殿法や、カルボン酸基含有化合物またはそのエステルと金属の水酸化物、酸化物、弱酸塩を高温で反応させる熔融法、カルボン酸基含有化合物と金属粉末とを反応させる直接法などのほかに、無水有機溶剤中でアルコラートまたは塩化物とカルボン酸基含有化合物を反応させる方法などが採られる。

また、このようなカルボン酸金属塩はミネラルスピリットやトルエン、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、白灯油、ジオクチルフタレートなどの希釈溶剤により希釈され、金属含有率が１～４０重量％程度の溶液の形態で使用されることが好ましい。

（Ｂ）成分の使用量としては、（Ａ）成分１００重量部に対し、（Ｂ）成分中に含有される金属元素換算で０．００５～５重量部程度が好ましく、更

には0.01～3重量部程度が好ましい。(B)成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合があるため好ましくない。一方、(B)成分の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

また、前記のカルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムは、単独で使用する以外に、2種以上を組み合わせで使用することができ、更にカルボン酸スズ塩、カルボン酸鉛塩、カルボン酸ビスマス塩、カルボン酸セリウム塩などと併用することができる。

一方、(B)成分のカルボン酸金属塩のみでは活性が低く、適度な硬化性を得られない場合は、助触媒として(C)成分である各種アミン化合物を添加することができる。各種アミン化合物としては、例えば、特開平5-287187号公報に記載されているが、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二アミン類；トリエチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類；ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン、N,N-ジメチ

ルアニリン、ジメチルベンジルアニリン等の芳香族アミン類；および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明では、アミノ基含有シランカップリング剤も（C）成分として用いることができる。前記アミノ基含有シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基（以下、加水分解性ケイ素基という）およびアミノ基を有する化合物である。この加水分解性ケイ素基の例としては、一般式（1）で表される基の内、Xが加水分解性基である物を挙げることができる。具体的には、加水分解性基として既に例示した基を挙げるができるが、メトキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の点から好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。

アミノ基含有シランカップリング剤の具体例としては、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチ

ルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン等も用いることができる。上記アミノ基含有シランカップリング剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

これら(C)成分としては、(C)成分自体の構造や(A)成分との相溶性などにより助触媒能が大きく異なるため、用いる(A)成分の種類に応じて適した化合物を選ぶことが好ましい。例えば(A)成分としてイソブチレン系重合体を用いる場合は、ジオクチルアミンやジステアリルアミンなどの比較的長鎖の脂肪族第二アミン類やジシクロヘキシルアミンなどの脂肪族第二アミン類が、助触媒能が高い点から好ましい。

前記(C)成分であるアミン化合物の配合量は、(A)成分の有機重合体100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、更に0.1~5重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が20重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎる場合があり、作業性の点から好ましくない。

本発明の組成物にはアミノ基含有シランカップリング剤以外のシランカップリング剤も用いることができる。

アミノ基以外の官能基としては、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等を例示できる。

アミノ基含有シランカップリング剤以外のシランカップリング剤の具体例

としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類； γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、ブロックイソシアネートシラン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

アミノ基含有シランカップリング剤以外のシランカップリング剤を用いる場合の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.01~20重量部が好ましく、更には0.1~5重量部がより好ましい。

本発明の硬化性組成物には、各種充填材を必要に応じて用いることができる。前記充填材の具体例としては、たとえば、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラ

ファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛粉末などがあげられる。これら充填材のうちでは、補強効果、増量効果、入手の容易さなどの点より、沈降性シリカ、ヒュームシリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。これらの充填材は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。充填材を用いる場合の使用量は(A)成分100重量部に対して10~1000重量部が好ましく、50~300重量部がさらに好ましい。

本発明の硬化性組成物においては、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。可塑剤の具体例としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジイソウンデシルフタレートなどの如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジオクチルなどの如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類；二塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレン、プロセスオイルなどの炭化水素系オリゴマー類；塩素化パラフィ

ン類などが例示される。

これらの可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。可塑剤量は、反応性ケイ素基含有有機重合体100重量部に対し、1～200重量部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

本発明の硬化性組成物においては、エポキシ樹脂を併用することができる。この場合、エポキシ樹脂や反応性ケイ素基含有有機重合体を改質することができる。

エポキシ樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のフタル酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルー-ortho-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン等の多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂等の不飽和重合体のエポキシ化物等を挙げることができる。

これらのエポキシ樹脂の中でも、分子中にエポキシ基を少なくとも2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目構造を形成し易い等の点から好ましい。更に好ましいエポキシ樹脂としては、入手性および接着性の点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂およびフタル酸ジグリシジルエステル系エポキシ樹脂を例示できる。

エポキシ樹脂の硬化剤としては、従来公知のエポキシ樹脂用硬化剤を広く使用でき、例えばトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等のアミン類、第3級アミン塩類、ポリアミド樹脂類、ケチミン類、アルジミン類、エナミン類等の潜伏性硬化剤、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等の無水カルボン酸類、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類等を挙げることができる。

エポキシ樹脂は反応性ケイ素基含有有機重合体100重量部に対し、1～100重量部、更には10～50重量部の範囲で使用することが好ましく、エポキシ樹脂の硬化剤をエポキシ樹脂100重量部当たり1～200重量部、更には10～100重量部の範囲で配合するのが好ましい。

本発明の硬化性組成物の調製法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用され得る。また、これら成分を適当に組合わせることにより、1液型や2液型または多液型の配合物をつくり使用することもできる。

本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて各種添加剤を添加することができる。前記添加物の例としては、例えば、他の硬化触媒（例えば、4価スズや2価スズなど）、生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤、シランカップリング剤などの接着性付与剤、酸化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外

線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂、チクソ性付与剤などがあげられる。

このような添加物の具体例は、例えば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各公報などに記載されている。

本発明の硬化性組成物は、主鎖骨格に起因する優れた耐候性、耐熱性、耐水性、電気絶縁性を有しており、また高強度、高伸びの物性改善効果を有するため、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、塗料、注入剤、コーティング材および、防錆・防水用封止材などに好適に用いることができる。接着剤、建築用弾性シーリング材やサイディング用シーリング材に用いられた場合は特に有用である。

発明を実施するための最良の形態

つぎに実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1～4、比較例1)

(A) 成分として反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体（鐘淵化学工業（株）製、商品名EP505S：イソブチレン系重合体／パラフィン系プロセスオイル＝100／50）150重量部に対して、エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エピコート828）5重量部、水添 α -オレフィンオリゴマー（出光石油化学（株）製、商品名PAO5004）60重量部、膠質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名シーレッツ200）50重量部、膠質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名MC-5）50重量部、重質炭酸カルシウム（白石カルシウム（株）製、商品名ソフトン3200）40重量部、光硬化性樹脂（東亜合成（株）製、

商品名アロニックスM-309) 3重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(日本チバガイギー(株)製、商品名チヌビン327) 1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤(三共(株)製、商品名サノールLS-770) 1重量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(日本チバガイギー(株)製、商品名イルガノックス1010) 1重量部、水5重量部を各々計量し、三本ペイントロールでよく混練し、主剤とした。

次に、(B)成分としてオクチル酸(2-エチルヘキサン酸)カルシウム塩(日本化学産業(株)製、商品名ニッカオクチックスCa 5%トルエン溶液)を、(C)成分としてジステアリルアミン(花王(株)製、ファーマンD86)を各々表1に示す重量部数計量し、スパチュラを用いてよく攪拌、混合したものを実施例1における硬化剤として使用した。

ここで、本発明の(B)成分としてナフテン酸バナジウム(日本化学産業(株)製、商品名ニッカナフテックスV 2%トルエン溶液)、(C)成分としてジステアリルアミン(花王(株)製、ファーマンD86)を各々表1に示す重量部数使用したものを実施例2とし、(B)成分としてオクチル酸(2-エチルヘキサン酸)鉄(日本化学産業(株)製、商品名ニッカオクチックスFe 6%トルエン溶液)、(C)成分としてラウリルアミン(和光純薬工業(株)製)を各々表1に示す重量部数使用したものを実施例3とし、さらに(B)成分としてオクチル酸(2-エチルヘキサン酸)チタニウム(3%トルエン溶液)、(C)成分としてラウリルアミン(和光純薬工業(株)製)を各々表1に示す重量部数使用したものを実施例4とした。一方、(B)オクチル酸(2-エチルヘキサン酸)スズ(日東化成(株)製、商品名ネオスタンU-28)、(C)成分としてラウリルアミンを各々表1に示す重量部数使用したものを比較例1とした。

これらの主剤および硬化剤をそれぞれ表1に示す比率で混合し、これをJIS A5758-1992に規定される引張接着性試験体の作製方法に従ってアルミ基材をH型に組んだものに充填した。養生条件は23℃×7日+

50℃×7日とした。なお、基材として使用したアルミはJIS H4000に準拠した50×50×5mm寸法のアライト処理アルミを用い、配合物を充填する前にメチルエチルケトン（和光純薬工業（株）製）で清浄した後、プライマー（東レ・ダウコーニング（株）製、商品名D-2）を塗布、30分間常温下で乾燥して使用した。

上記の方法で得られたH型サンプルは、JIS A5758-1992規定の引張接着試験方法に従い、23℃、湿度50±5%の恒温室中、引張速度50mm/minの条件にて試験に供した。

復元率は以下の方法によって測定した。まず、上記養生を終了したH型サンプルを50℃温水中に1日浸漬させ、取り出した後室温下で1日放置した。次いで、サンプルをサンプル厚が12mmから8.4mmとなるように70%まで圧縮、固定し、100℃の熱風乾燥機中で1日加熱した後、圧縮から解放し、室温下で1日放置した。この際のサンプルの厚みを測定し、圧縮分に対する復元率を算出した。

また、硬化性を見積もる尺度として、同じ配合物を同時に軟膏缶に詰めて23℃、相対湿度50%の条件下で表面に皮を張るまでの時間（皮張り時間）を測定した。皮張り時間が短い方が硬化性が高いことを示す。

結果を表1に示す。なお、表中の破壊状態を表すCFとは、充填した硬化物が凝集破壊を示すことであり、シーリング材として求められる破壊状態である。

【表1】

	(A) 成分		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
主 剤	EP505S	phr	150				
	PA05004	phr	60				
	シ-レツ200	phr	50				
	ツ7トン3200	phr	40				
	MC-5	phr	50				
	エビコ-ト828	phr	5				
	アロニックスM-309	phr	3				
	イルガノックス1010	phr	1				
	チズン327	phr	1				
	サノールLS-770	phr	1				
硬 化 剤	水	phr	5				
	(B) 成分		5.7	9.0	5.0	4.5	3.0
	オクチル酸Ca	phr					
	ナフテン酸V	phr					
	オクチル酸Fe	phr					
	オクチル酸Ti	phr					
(C) 成分	オクチル酸Sn	phr					
	システリルアミン	phr	0.74	0.74	1.00	0.26	0.66
	テアリルアミン	phr	4	4	>9	3	4
特 性	硬化性	時間					
	H型引張特性	皮張り時間					
	M50	MPa	0.05	0.07	0.08	0.08	0.1
	破断強度	MPa	0.45	0.64	0.27	0.34	0.26
	破断伸び	%	770	760	440	580	340
	破壊状態		CF	CF	CF	CF	CF
	復元率	%	57	73	27	29	54

表 1 に示す通り、成分 (A) としてイソブチレン系重合体を用い、(B) 成分として、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸バナジウム、オクチル酸チタニウムを、助触媒としてジステアリルアミン、ラウリルアミンを併用した場合 (実施例 1、2、4)、比較例 1 のオクチル酸スズとラウリルアミンを併用した場合と比較し、同等程度の皮張り時間を確保できた。一方、(B) 成分としてオクチル酸鉄、助触媒としてラウリルアミンを使用した場合 (実施例 3) では、皮張り時間 9 時間以上となっているが、1 日後には十分硬化していることを確認した。また、これらのカルボン酸金属塩を用いたいずれの場合 (実施例 1 ~ 4) にも、得られた硬化物は、オクチル酸スズおよびラウリルアミンを用いた比較例 1 に対し、いずれも高い破断強度、破断伸びを示した。また、還元性に関しては、オクチル酸チタニウム及びオクチル酸鉄を用いた場合の還元率は比較例 1 よりも低いもののいずれも還元性を有していた。特にナフテン酸バナジウムを用いた場合 (実施例 2) には高い還元性を示した。

(実施例 5、比較例 2)

(A) 成分として反応性ケイ素を有するポリエーテル系重合体として、MS ポリマー S 203 (鐘淵化学工業 (株) 製) 95 重量部に対して、可塑剤 (商品名 PPG-3000) 55 重量部、タレ防止剤 (楠本化成 (株) 製、商品名 ディスパロン #6500) 2 重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (日本チバガイギー (株) 製、商品名 チヌビン 327) 1 重量部、ヒンダードアミン系光安定剤 (三共 (株) 製、商品名 サノール LS-770) 1 重量部を計量し、手混ぜにて混合した。これを予め 5 L プラネタリーミキサーにより 120℃ で 2 時間、減圧攪拌により乾燥させた膠質炭酸カルシウム (白石工業 (株) 製、商品名 白艶華 CCR) 120 重量部、酸化チタン (石原産業 (株) 製、商品名 タイペーク R-820) 20 重量部に混合し、10 分間攪拌混合した。混合物を取り出し、3 本ペイントロールにより 1 回混練した上、再度 5 L プラネタリーミキサーにより 120℃ で 2 時間、減圧攪拌

により脱水し、含有水分量が700ppm程度まで減少するのを確認した。混合物を冷却した後、脱水剤（日本ユニカー（株）製、商品名A-171）2重量部を添加、15分間攪拌混合した。次にアミノシランカップリング剤（日本ユニカー（株）製、商品名A-1120）3重量部を添加、15分間攪拌混合した。さらに予め調整しておいた（B）成分であるオクチル酸ジルコニウム（日本化学産業（株）製、商品名ニッカオクチックスZr：12%トルエン溶液）と、（C）成分であるラウリルアミン（和光純薬（株）製）を表2に示す重量部数、混合したものを添加し、5分間減圧攪拌混合を行った。得られた混合物が泡を巻き込まないように1液用のアルミでコートされた紙製カートリッジ（昭和丸筒製）に充填し、1液型硬化性組成物を得た。また、前記オクチル酸ジルコニウムおよびラウリルアミンの混合物の代わりに、ジブチルスズジアセチルアセトネート（日東化成（株）製、商品名U-220）2重量部を用いたものを比較例2とした。

上記の1液型硬化性組成物を室温下で24時間以上放置した後、引張試験に用いる試験体を以下のように作製した。1液型硬化性組成物を1液カートリッジから市販のガンを用いてJIS A5758-1992に規定される引張接着性試験体の作製方法に従ってアルミ基材をH型に組んだものに充填した。養生条件は23℃×14日+50℃×14日とした。なお、基材として使用したアルミはJIS H4000に準拠した50×50×5mm寸法のアлмаイト処理アルミを用い、配合物を充填する前にメチルエチルケトン（和光純薬工業（株）製）で清浄した。上記の方法で得られたH型サンプルは、JIS A5758-1992規定の引張接着試験方法に従い、23℃、湿度50±5%の恒温室中、引張速度50mm/分の条件にて試験に供した。硬化物が50%、100%、150%伸長した時の応力をそれぞれM50、M100、M150とし、破断時の応力をTB、破断時の伸びをEBとした。

また、1液型硬化性組成物としては接着性が重要な特性となるため、陽極酸化アルミ、塩ビ鋼板を用いて接着性を確認した。表面をメチルエチルケト

ンにより清浄した各基材上に、1液型硬化性組成物を1液カートリッジから市販のガンを用いて幅1cm×長さ3cm程度の山型に打設し、23℃×14日+50℃×14日間養生した。養生後、接着面をカッターナイフで切り込みながら手剥離試験を行い、基材の表面を観察した。なお、表2中のCFは充填した硬化物が凝集破壊を示すことであり、シーリング材として求められる破壊状態である。

また、深部硬化性は、内径16.5mmで長さが80mmのポリエチレンチューブに、実施例5で作製した1液型硬化性組成物を詰め、測定する日数が訪れた日に、チューブ先端に出来た表層の硬化している部分を取り出し、硬化した厚さをノギスにて測定した。

また、1液型硬化性組成物としての実用性を確認するため、組成物を1液カートリッジに充填した状態で、50℃に温度調整した熱風乾燥機中で2週間貯蔵し、貯蔵後の深部硬化性を調べた。

結果を表2に示す。

【表2】

配合表		成分	製品名	実施例5	比較例2	
H型引張機械特性	(A)成分		S203	95	95	重量部
	可塑剤		PPG3000	55	55	重量部
	炭酸カルシウム		白艶華CCR	120	120	重量部
	光安定剤		サノールLS-770	1	1	重量部
	紫外線吸収剤		チスピン327	1	1	重量部
	タレ防止剤		デイスパロン#6500	2	2	重量部
	酸化チタン		タイペークR-820	20	20	重量部
	脱水剤		A-171	2	2	重量部
	接着性付与剤		A-1120	3	3	重量部
	(B)成分		オクチル酸ジルコニウム U-220	8.1	2	重量部
	(C)成分		ラウリルアミン	1.4		重量部
			M50	0.27	0.19	MPa
			M100	0.38	0.31	MPa
接着性			M150	0.46	0.40	MPa
			TB(破断強度)	0.84	0.93	MPa
			EB(破断伸び)	520	570	%
			陽極酸化アルミニウム 塩ビ鋼板	CF	CF	破壊状態 破壊状態
硬化性		深部硬化性	23°C×1週間 23°C×2週間	7.7 12.2	10.6 15.6	mm mm
		深部硬化性	23°C×1週間 23°C×2週間	7.2 12.0	10.8 16.4	mm mm
貯蔵安定性 (50°C×2週間貯蔵)						

実施例 5 においては、本発明の (A) 成分となるポリエーテル系重合体に対し、(B) 成分としてシラノール縮合触媒として作用するカルボン酸ジルコニウム塩を、さらに (C) 成分として助触媒として作用するラウリルアミンを用いることにより、4 価スズ触媒としてジブチルスズジアセチルアセトネートを用いた比較例 2 に比較し、硬化性はわずかに劣るものの、ほぼ同程度の伸び、接着性を発現し、実用に足り得る 1 液型硬化性組成物が得られることを確認した (表 2)。

(合成例 1)

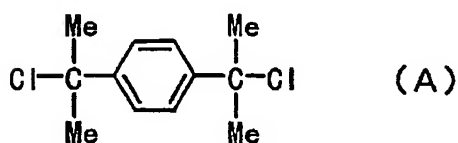
分子量約 3, 000 のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量約 26, 000 (送液システムとして東ソー製 HLC-8120GPC を用い、カラムは東ソー製 TSK-GEL H タイプを用い、溶媒は THF を用いて測定したポリスチレン換算分子量) のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して 1.2 倍当量の NaOMe のメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約 26, 000 の 3 官能ポリプロピレンオキシドを得た。

1 L オートクレーブに上記で得たアリル末端 3 官能ポリプロピレンオキシド 500 g、ヘキサン 10 g を加えて 90℃ で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換した。これに対して白金ジビニルジシロキサン錯体 (白金換算で 3 重量% のキシレン溶液) 30 μ l を加えた後、ジメトキシメチルシラン 7.0 g を滴下した。その混合溶液を 90℃ で 2 時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (A-1) を得た。得られた重合体 (A-1) の数平均分子量は約 26, 000 であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ (日本電子製 JNM-LA400 を用いて、 CDCl_3 溶媒中で測定) により以下

の方法にてシリル基導入率を測定した。ヒドロシリル化反応前の前記アリル末端3官能ポリプロピレンオキシドのポリプロピレンオキシド主鎖の CH_3 基(1.2 ppm付近)のピーク積分値に対する、アリル末端プロトン($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$: 5.1 ppm付近)のピーク積分値の相対値: ①と、ヒドロシリル化反応後のシリル末端ポリプロピレンオキシド(A-1)のポリプロピレンオキシド主鎖の CH_3 基(1.2 ppm付近)のピーク積分値に対する、末端シリル基のシリコン原子に結合したメチレン基のプロトン($\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: 0.6 ppm付近)のピーク積分値の相対値: ②から、シリル基導入率(②/①)は78%であった。

(合成例2)

2 Lの耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、エチルシクロヘキサン(モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの)262.5 mlおよびトルエン(モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの)787.5 ml、p-DCC(下記化合物(A))4.85 g(21.0 mmol)を加えた。



次にイソブチレンモノマー438 ml(5.15 mol)が入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を、三方コックに接続して、重合容器を -70°C のドライアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン0.72 g(7.7 mmol)を加えた。次に、四塩化チタン10.58 ml(96.5 mmol)を加えて重合を開始した。重合開始か

ら70分後に、アリルトリメチルシラン7.20g (63.0mmol)を加えて分子鎖末端にアリル基の導入反応を行った。アリルトリメチルシランを添加してから120分後に、反応溶液を水200mlで4回洗浄したあと、溶剤を留去することによりアリル末端イソブチレン系重合体を得た。

次いで、こうして得られたアリル末端イソブチレン系重合体200gと、炭化水素系可塑剤であるパラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスPS-32）100gを混合し、約75℃まで昇温した後、メチルジメトキシシランを末端のアリル基に対して2.4当量、白金（ビニルシロキサン）錯体を末端のアリル基に対して 7.5×10^{-5} 当量を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT-IR（島津製作所製IR-408）により反応追跡を行い、約20時間で 1640 cm^{-1} のオレフィンに基づく吸収が消失した。

目的とする分子鎖の両末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体と可塑剤であるPS-32との2/1の重量比の混合物（A-2）が得られた。

こうして得られた重合体をGPC法（送液システムとしてWaters製LC Module 1を用い、カラムはShodex K-804を用い、溶媒は CHCl_3 を用いた）により測定すると、数平均分子量は17,600、 M_w/M_n （重量平均分子量と数平均分子量の比）は1.23であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ （Varian Gemini 300を用い、 CDCl_3 中で測定）により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6.5～7.5ppm、重合体末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン：0.0～0.1ppm及びメトキシプロトン：3.4～3.5）の共鳴信号の強度を測定、比較した結果、末端シリル官能基数 F_n （イソブチレンポリマー1分子当たりのシリル基の個数）は1.76であった。

（実施例6～15、比較例3）

（A）成分として、合成例1で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシア

ルキレン系重合体 (A-1) を用い、表 2 に示す処方にしたがって、各種添加剤をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

次に、上記主剤に、シラノール縮合触媒である (B) 成分として表 1 に示す各種カルボン酸金属塩を、更に (C) 成分としてラウリルアミンを計量し、スパチュラを使用して 3 分間攪拌、混合した。ここで、(B) 成分の各種カルボン酸金属塩の添加部数は、含有する金属原子のモル数がすべて同一となるようにした。混合後、厚さ約 3 mm の型枠にスパチュラを用いて充填し、 $23^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ 日} + 50^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ 日}$ の養生を行った。得られた硬化物シートから、J I S K 6301 に規定された 3 号形ダンベル試験片を打ち抜き、オートグラフにて引張り試験を実施した (引張り速度 200 mm/min)。50% 伸びた時点でのモジュラス (M50)、ダンベル破断時の強度 (Tb)、ダンベル破断時の伸び (Eb) を測定した。

主剤・硬化触媒等の配合組成、およびそれから得られる硬化物の物性評価結果を表 3 に示す。

【表3】

組成 (重量部)		実施例										比較例		
(A) 成分	A-1	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			
充填材	白炭素CCR (I)	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95			
	白炭素CCR (II)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60			
	白炭素CCR (III)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60			
	白炭素CCR (IV)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20			
可塑剤	フタル酸ジブチル P-23 (3)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60			
	フタル酸ジブチル P-305 (4)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
	フタル酸ジブチル P-309 (5)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
	フタル酸ジブチル P-327 (6)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
酸化防止剤	イソナフチルスルホン (7)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
	ニカチル酸ニッケル 6% (T) (8)	6.6												
	ニカチル酸ニッケル 5% (T) (9)		7.9											
	2-エチルヘキサノール (10)			11										
(B) 成分	ナフチル酸ニッケル 2% (P) (11)				18									
	ニカチル酸ニッケル 5% (T) (12)					5.6								
	ナフチル酸ニッケル 15% (G) (13)						1.9							
	ニカチル酸ニッケル 8% (P) (14)							12						
	ニカチル酸ニッケル 2% (T) (15)								4.9					
	ニカチル酸ニッケル 6% (P) (16)									6.8				
	ニカチル酸ニッケル 12% (T) (17)										5.4			
	2-エチルヘキサノール (18)													
	ラウリルアミン		0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66			
	M 5.0		0.19	0.18	0.21	0.18	0.13	0.12	0.12	0.16	0.10			
(C) 成分	T b		0.83	0.75	1.08	1.32	0.94	0.87	0.92	0.99	1.20			
	E b		650	640	750	920	860	760	810	770	1100			
	(%)													

(1): 膠質炭酸カルシウム (2): 重質炭酸カルシウム (3): 分子量約3000のPPG (4): 水添ひまし油
 (5): トリメチロールプロパントリアクリレート (6): 2- (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール
 (7): ペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]
 (8): 2-エチルヘキサノール酸鉄のミネラルスピリット溶液、金属 (Fe) 含有量: 6%
 (9): ナフチル酸鉄のミネラルスピリット溶液、金属 (Fe) 含有量: 5%
 (10): 2-エチルヘキサノール酸ニッケルのトルエン溶液、金属 (Ni) 含有量: 3%
 (11): ナフチル酸ニッケルのトルエン溶液、金属 (Ni) 含有量: 2%
 (12): 2-エチルヘキサノール酸カルシウムのミネラルスピリット溶液、金属 (Ca) 含有量: 5%
 (13): 2-エチルヘキサノール酸カリウムのジエチレングリコール溶液、金属 (K) 含有量: 15%
 (14): 2-エチルヘキサノール酸バリウムのトルエン溶液、金属 (Ba) 含有量: 8%
 (15): 2-エチルヘキサノール酸マンガン (Mn) のミネラルスピリット溶液、金属 (Mn) 含有量: 8%
 (16): 2-エチルヘキサノール酸ニッケルのトルエン溶液、金属 (Ni) 含有量: 6%
 (17): 2-エチルヘキサノール酸ジルコニウムのミネラルスピリット溶液、金属 (Zn) 含有量: 12% (18): 金属 (Sn) 含有量: 28%

表 3 に示す通り、シラノール縮合触媒として 2-エチルヘキサン酸スズを用いた比較例 3 と比べて、実施例 6 ～ 15 の各種カルボン酸金属塩を用いた場合には、硬化物物性の T b (破断強度) と E b (破断伸び) の値が、より大きくなっており、高伸び・高強度を示した。

(実施例 16 ～ 28、比較例 4)

(A) 成分として、合成例 2 で得られた反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体と可塑剤の混合物 (A-2) を用い、表 4 に示す処方にしたがって、各種添加剤をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

次に、上記主剤に、シラノール縮合触媒である (B) 成分として表 4 に示す各種カルボン酸金属塩を計量し、更に実施例 16 ～ 28 と比較例 4 では (C) 成分としてラウリルアミンを併用し、スパチュラを使用して 3 分間攪拌、混合した。混合後、23℃で養生し、5 日後に表面の硬化状態を評価した。ここで、(B) 成分の各種カルボン酸金属塩の添加部数は、含有する金属原子のモル数がすべて同一となるようにした。

主剤・硬化触媒等の配合組成、および 5 日後の硬化状態の評価結果を表 4 に示す。なお、表中の○は 5 日後に表面が硬化していたことを示し、×は 5 日後も未硬化であったことを示す。

【表4】

組成 (重量部)		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	比較例	
(A) 成分	A-2	実施例														4
充填材	シリカ200(1)	丸尾社(株)	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
	MC-5(1)	丸尾社(株)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	ゾート3200(2)	白石社(株)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	PA05004(3)	出光興産(株)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
	エポキシ樹脂	油化社(株)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
表面改質剤	70-74M-309(5)	東亜合成化学(株)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	紫外線吸収剤	チバガイギー(株)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	酸化防止剤	チバガイギー(株)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	光安定剤	チバガイギー(株)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		三共(株)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
水			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	ニカキチックス68(T)(9)	日本化学産業(株)	6.6									6.6				
	ニカキチックス58(T)(10)	日本化学産業(株)		7.9												
	2-エチルヘキサノール(11)				11								11			
	ニカキチックス68(P)(12)	日本化学産業(株)			18									18		
(B) 成分	ニカキチックス68(T)(13)	日本化学産業(株)				5.6										
	ニカキチックス68(P)(14)	日本化学産業(株)					12									
	ニカキチックス68(T)(15)	日本化学産業(株)						4.9								
	ニカキチックス68(P)(16)	日本化学産業(株)							6.8							
	ニカキチックス68(T)(17)	日本化学産業(株)								3.4						
	ニカキチックス68(T)(18)	日本化学産業(株)									5.4					
	ニカキチックス68(P)(19)	日本化学産業(株)													2.6	
	(C) 成分	ラウリルアミン	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66				0.66
		5日後の硬化状態		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

表 4 に示す通り、実施例 16～28 の各種カルボン酸金属塩を用いた場合には、非スズ系のシラノール縮合触媒を用いたにもかかわらず 5 日後には表面が硬化しており、実用的な硬化性を示した。一方、比較例 4 のカルボン酸亜鉛を用いた場合には、硬化性は悪く 5 日後も未硬化であった。

以上のように、(A) 分子中に少なくとも 1 個の反応性ケイ素基を有する有機重合体、(B) カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムから選ばれる 1 種以上のカルボン酸金属塩、からなる硬化性組成物は、非スズ系触媒であるにもかかわらず実用的な硬化性を示し、硬化物物性も良好（高伸び・高強度）であることがわかる。

（反応性ケイ素基としてトリメトキシシリル基を用いた組成物）

反応性ケイ素基としてトリメトキシシリル基が、分子鎖末端に存在するポリオキシアルキレン系重合体を用いると合成例 1 の重合体より硬化速度が大きくなる。これはトリメトキシシリル基の方がメチルジメトキシシリル基より反応性が大きい為である。この様な重合体は特開平 11-12480 号公報や特開 2001-72855 号公報に記載されている。例えば、特開平 11-12480 号公報の製造例 1 に記載された重合体を用い、実施例 6～15 と同様の硬化性組成物を調製できる。この組成物のタックフリータイムは、実施例 6～15 よりも短い。また、特開 2001-72855 号公報の製造例 1-4 に記載された重合体を用い、実施例 6～15 と同様の硬化性組成物を調製できる。この組成物のタックフリータイムは、実施例 6～15 よりも短い。従って、硬化時間を同じ程度にするのであれば、上記のトリメトキシシリル基を有する重合体を用いると、触媒量を少なくすることができる。

更に、重合体として、トリメトキシシリル基を有する重合体とメチルジメトキシシリル基を有する重合体の混合物を用いると、硬化時間や硬化物の物性を自由にコントロールすることができる。例えば、トリメトキシシリル基

を有する重合体とメチルジメトキシシリル基を有する重合体を、1 : 10 ~ 10 : 1の重量比で混合した重合体を用い、実施例6 ~ 15の硬化性組成物を調製できる。

トリメトキシシリル基を有する重合体を用いた時の実施例を以下に示す。

(合成例3)

N₂雰囲気下1 Lオートクレーブ中、複合金属錯体触媒により重合して得られたポリプロピレンオキシドを用いて合成した数平均分子量17,000、分子量分布Mw/Mn=1.20のポリオキシプロピレンジオール1000 gにγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー社製Y-5187）19 gおよび触媒としてジブチル錫ビスイソオクチルチオグリコレート（日東化成製U-360）0.05 gを加え、これを窒素気流下、IRにてイソシアネート基が検出されなくなるまで90℃にて反応し、末端の約80%にトリメトキシシリル基が導入された反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン（A-3）を得た。

(実施例29 ~ 32)

(A) 成分として、合成例1で得られたメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A-1）と、合成例3で得られたトリメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A-3）を用い、表5に示す処方にしたがって、(B) 成分である各種カルボン酸金属塩と、(C) 成分であるラウリルアミンをそれぞれ計量し、スパチュラを使用して30秒間攪拌、混合した。ここで、(B) 成分の各種カルボン酸金属塩の添加部数は、含有する金属原子のモル数がすべてほぼ同じとなるようにした。混合後、スパチュラで表面を軽く押え、スパチュラの先端に組成物が付着しなくなるまでの時間（皮張り時間）を測定した。

評価結果を表5に示す。

【表 5】

組成 (重量部)		実施例			
		29	30	31	32
(A) 成分	A-1	100		100	
	A-3		100		100
(B) 成分	ニッカオクサス鉄6%(T) ⁽¹⁾	6.6	6.6		
	ニッカオクサスカルシウム5%(T) ⁽²⁾			5.6	5.6
(C) 成分	ラウリルアミン	0.66	0.66	0.66	0.66
皮張り時間 (23°C)		41min	21min	300min以上	105min

(1) : 2-エチルヘキサン酸鉄のミネラルスピリット溶液、金属(Fe)含有量 : 6%

(2) : 2-エチルヘキサン酸カルシウムのミネラルスピリット溶液、金属(Ca)含有量 : 5%

表 5 に示すように、トリメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A-3：実施例 30、32）は、メチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A-1：実施例 29、31）よりも硬化速度が速かった。

また、合成例 3 で得られたトリメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A-3）を用い、実施例 6～15 と同様の硬化性組成物を調製できる。この組成物のタックフリータイムは硬化時間が短く、良好な物性が得られる。

（エポキシ樹脂を併用した組成物）

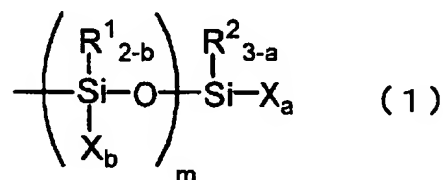
反応性ケイ素基含有有機重合体とエポキシ樹脂を併用した組成物を用い、実施例 6～15 と同様の硬化性組成物を調製できる。この組成物を用いると、接着強度の発現が速い。

産業上の利用可能性

（A）ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも 1 個有する有機重合体、（B）カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムから選ばれてなる 1 種以上のカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする硬化性組成物は、実用的な硬化性、復元性を発現するとともに、得られる硬化物は、硬化触媒として従来使用されているカルボン酸スズを使用した場合と比較し、高強度、高伸びを有する優れた機械物性を示す。従って、本発明の硬化性組成物は、シーリング材や接着剤、粘着剤など種々のエラストマーとしてきわめて有用である。

請求の範囲

1. (A) ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有する有機重合体、(B) カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムから選ばれる1種以上のカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする硬化性組成物。
2. (C) 成分としてアミン化合物を必須成分としてなる請求項1記載の硬化性組成物。
3. (A) 成分の有機重合体が、数平均分子量が500～50,000の範囲内にあり、主鎖の末端および／または側鎖に、一般式(1)：



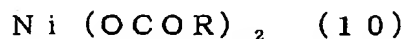
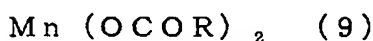
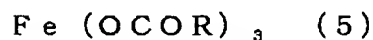
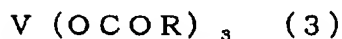
(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または(R')₃SiO- (R' は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 X は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、 a は0、1、2、3のいずれかであり、 b は0、1、2のいずれかであり、 a と b とが同時に0になることはない。また、 m は0または1～19の整数である)で表される加水分解性シリル基を、1分子あたり、1個以上有することを特徴とする請求項1及び2記載の硬化性組成物。

4. X がアルコキシ基であることを特徴とする請求項3記載の硬化性組成物。
5. (A) 成分の有機重合体が、ポリオキシアルキレン系重合体および／ま

たは飽和炭化水素系重合体である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

6. 前記飽和炭化水素系重合体が、イソブチレンに起因する繰返し単位を総量で 50 重量%以上有することを特徴とする重合体である請求項 5 記載の硬化性組成物。

7. (B) 成分のカルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムが、それぞれ一般式 (2) ～ (12) で表わされるカルボン酸金属塩を主成分とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。



(式中 R は置換あるいは非置換の炭化水素基であり、炭素炭素二重結合を含んでいてもよい。)

8. (B) 成分のカルボン酸金属塩が、融点が 65℃以下であるカルボン酸の酸基を有するカルボン酸金属塩である請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の硬化性組成物。

9. (B) 成分のカルボン酸金属塩が、カルボニル基の炭素を含む炭素数が

2～17であるカルボン酸の酸基を有するカルボン酸金属塩である請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物。

10. (B)成分のカルボン酸金属塩がオクチル酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、オレイン酸、またはナフテン酸から選ばれるカルボン酸基含有化合物の金属塩である請求項1～8のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

11. (A)成分100重量部に対して、(B)成分中に含有される金属元素換算で0.005～5重量部となる量の(B)成分を含有することを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

12. (A)成分100重量部に対して、(B)成分中に含有される金属元素換算で0.005～5重量部となる量の(B)成分、(C)成分0.01～20重量部を含有することを特徴とする請求項2～10のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/10, C08K5/098, C08K5/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-93137 A (General Electric Co.), 16 April, 1993 (16.04.93), Claims; Par. Nos. [0029] to [0034], [0038] to [0040]; examples & US 4472551 A & GB 2137646 A & JP 59-213761 A Claims; examples	1-12
P, X	JP 2002-212451 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims; Par. Nos. [0044] to [0049]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2000-129126 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; Par. Nos. [0067] to [0072]; examples (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
02 October, 2002 (02.10.02)

 Date of mailing of the international search report
15 October, 2002 (15.10.02)

 Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06877

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 91/13928 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 19 September, 1991 (19.09.91), Claims; examples & EP 473793 A	1-12
A	US 4507469 A (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 March, 1985 (26.03.85), Claims; examples & JP 55-009669 A Claims; examples & GB 2029842 A	1-12
X	JP 2000-234064 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 29 August, 2000 (29.08.00), Claims; Par. No. [0013]; examples (Family: none)	1-12
X	JP 2000-313814 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 14 November, 2000 (14.11.00), Claims; Par. No. [0002]; examples (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/10, C08K5/098, C08K5/17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-93137 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 1993.04.16, 特許請求の範囲、第【0029】-【0034】段落、第【0038】-【0040】段落、実施例 & US 4472551 A & GB 2137646 A & JP 59-213761 A, 特許請求の範囲、実施例	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.10.02

国際調査報告の発送日

15.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-212451 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.07.31, 特許請求の範囲、第【0044】-【0049】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-129126 A (旭硝子株式会社) 2000.05.09, 特許請求の範囲、第【0067】-【0072】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 91/13928 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD) 1991.09.19, 特許請求の範囲、実施例 & EP 473793 A	1-12
A	US 4507469 A (KANEGAFUCHI KAGAK U KOGYO KK) 1985.03.26, 特許請求の範囲、実施例 & JP 55-009669 A, 特許請求の範囲、実施例 & GB 2029842 A	1-12
X	JP 2000-234064 A (大倉工業株式会社) 2000.08.29, 特許請求の範囲、第【0013】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 2000-313814 A (横浜ゴム株式会社) 2000.11.14, 特許請求の範囲、第【0002】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.